

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 64-016853

(43)Date of publication of application : 20.01.1989

(51)Int.Cl.

C08L 27/16

C08K 5/00

(21)Application number : 62-171116

(71)Applicant : RIKAGAKU KENKYUSHO
RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 10.07.1987

(72)Inventor : DATE MUNEHICO
FURUKAWA TAKEO
YAMAGUCHI TAKEO
UJIE KOJI

(54) INCREASE OF PYROELECTRIC CURRENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a polymer increased in pyroelectric current on light irradiation, suitable for ferroelectric polymer optical memory etc., by dispersing a coloring matter in a vinylidene polymer to enhance light absorption thermal conversion efficiency.

CONSTITUTION: The objective polymer of increased pyroelectric current can be obtained by dispersing (A) a vinylidene polymer (e.g., polyvinylidene fluoride, polyvinylidene cyanide) with (B) such a coloring matter as to enhance light absorption thermal conversion efficiency (e.g., cyanine-based one).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-16853

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和64年(1989)1月20日

C 08 L 27/16
C 08 K 5/00

K J H

6845-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 焦電電流の増加方法

⑯ 特 願 昭62-171116

⑰ 出 願 昭62(1987)7月10日

⑱ 発 明 者	伊 達	宗 宏	埼玉県和光市広沢2番1号 理化学研究所内
⑲ 発 明 者	古 川	猛 夫	埼玉県和光市広沢2番1号 理化学研究所内
⑳ 発 明 者	山 口	剛 男	東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
㉑ 発 明 者	氏 家	孝 二	東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
㉒ 出 願 人	理 化 学 研 究 所		埼玉県和光市広沢2番1号
㉓ 出 願 人	株 式 会 社 リ コ ー		東京都大田区中馬込1丁目3番6号
㉔ 代 理 人	弁 理 士 小 松 秀 岳		外2名

日 月 年 日 月 年

1. 発明の名称

焦電電流の増加方法

2. 特許請求の範囲

ビニリデン系重合体中に光吸収熱変換効率を向上させる色素を分散あるいは混合させて、光照射時に検出される焦電電流を増加する方法。

3. 発明の詳細な説明

〔技術分野〕

本発明はビニリデン系重合体（以下単にPVD系重合体と称する）中に色素を分散、混合させることにより焦電電流を増加させる方法に関するものである。

〔従来技術〕

PVD系重合体の強誘電性を利用してこれを記録層とした光メモリー等のデバイスは公知であり、またこの重合体の焦電性を利用して光メモリー記録層から記録を読み出すことも知られている。そして、PVD系重合体の焦電性に関する文献・公報等も過去に数多く報じられている。

しかしながら現状ではPVD系重合体（特に弗化ビニリデン及び三弗化エチレン共重合体）単独膜のLD光波長付近の光吸収熱変換効率は極端に低いために、光照射による焦電電流の検出は非常に困難であり、そのため高いパワーのレーザーを使用せねばならず、実用性及び生産性の面で問題があった。

〔目 的〕

本発明は、強誘電性デバイスにおけるPVD系重合体の光吸収熱変換効率を向上させて、みかけの焦電率性能指数を向上させると共に、出現する焦電電流を増加することを目的とするものである。

〔構 成〕

本発明者は、従来より上記課題解決のため研究を重ねてきたが、PVD系重合体に色素を添加することにより解決し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明はビニリデン系重合体が現す焦電効果において、該重合体中に光吸収熱変

換効率を向上させる色素を分散あるいは混合させることにより検出される焦電電流を増加する方法である。

本発明において使用されているPVD系重合体には種々の化合物が報告されているが、強誘電性を有して分極処理を施した場合に矩形に近いヒステリシスを示すようなものが望ましく、例えばポリ弗化ビニリデン、ポリシアン化ビニリデン、弗化ビニリデンを50重量%以上含む弗化ビニリデン共重合体、たとえば、弗化ビニリデン及び三弗化エチレン共重合体、弗化ビニリデン及び四弗化エチレン共重合体、弗化ビニリデン及び弗化ビニル共重合体、弗化ビニリデン、四弗化エチレン及び六弗化プロピレン三成分共重合体、あるいはシアン化ビニリデン及び酢酸ビニル共重合体等が挙げられるが、この中でも弗化ビニリデン及び三弗化エチレン共重合体〔以下P(VDF-TrFE)と略す〕が好ましい。

しかしながら、PVD系重合体膜は一般に光

透過性が高く、光照射によるその焦電電流を検出する際には、高出力のレーザー光等を必要とし、実用化に際して大きな問題となっていた。本発明者等は該光メモリーの記録層を形成するPVD系重合体膜中に分散しさらに照射光に対して吸収を持つ染料料を見出し、該PVD系重合体膜の光吸収効率を改善することにより検出される焦電電流を増加する方法を確立することに成功した。

PVD系重合体膜を製膜する方法としては浸漬コーティング、スプレーコーティング、スピナーコーティング、ブレードコーティング、ローラーコーティング、カーテンコーティング等の溶液塗布法によって形成することができる。この中でも浸漬コーティングやスピナーコーティング、ローラーコーティングによるものが該PVD系重合体膜を均一な膜厚に形成する上に、超薄膜が得られる点からも好ましい。

光照射によって加熱することにより焦電電流を検出する場合、照射光源は量産性及び價格的

にも半導体レーザー(LD)が最適と考えられる。LD光の照射方向は上部・下部何れの電極側からでも構わないが、その際に少なくとも光源の電極は照射光に対して透明であることが望ましい。

PVD系重合体中に添加する色素には該PVD系重合体の強誘電性を妨げぬように以下の特性が適宜要求される。

- 1) 照射光、特に半導体レーザー光波長付近に、吸収を持つこと
- 2) 導電性が低いこと
- 3) 熱的に安定であること

特に1の条件を満たすものであることが望ましい。このような化合物としては、例えば、シアン系色素、スクワリリウム系色素、メチン系色素、ナフトキノ系色素、キノンイミン系色素、キノンジイミン系色素、アゾ系色素、フタロシアン系色素、1,2-ジチオール系金属錯体色素等が挙げられる。

以下実施例によって本発明を具体的に説明す

るが、本発明はこれら実施例にのみ限定されるものではない。なお本実施例中で採用されている「みかけの性能指数」について説明する。本来焦電率性能指数とは下式で示されるように加えた熱量に対する分極量の変化で表される。

$$Py = \frac{\text{分極量}}{\text{加えた熱量}}$$

しかしながら、現在のサンプルでは照射された光をすべて熱に変換している訳ではないので、実際の性能指数よりは若干小さい値をとるが、相対的な指数として比較する場合には十分に信頼し得る数値である。

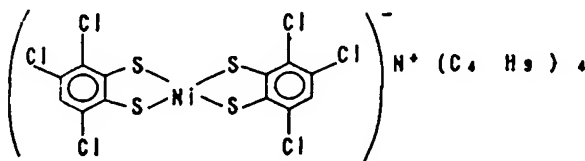
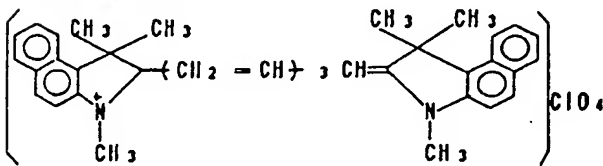
比較例

厚さ約1mmのITO蒸着ガラス上に、スピナーコート法によりP(VDF-TrFE)膜を厚さ1μmで塗布して、さらに上部電極としてアルミニウムを蒸着した後に該P(VDF-TrFE)膜に100Vの電圧をかけてポーリング処理を施した。光強度0.16mW、周波数10kHzでチョッピングしたLD光をP(VDF

-TrFE) 膜のポーリング処理をした部分に照射して電極間に生じる焦電電流を計測したところその電流値は 1mm^2 当り 0.3pA でありその性能指数は $1.0 \times 10^{-4} (\text{C} \cdot \text{m}^2/\text{J})$ であった。

実施例 1

P(VDF-TrFE) 溶液中に下記式で示される 5wt% のシアニン色素を分散して、厚さ 1mm の ITO 蒸着ガラス上に、スピンコート法により厚さ $1\mu\text{m}$ で塗布してさらに上部電極としてアルミニウムを蒸着した後に該 P(VDF-TrFE) 膜に 100V の電圧をかけてポーリング処理を施した。比較例と同様の方法により焦電電流の測定から性能指数の測定を行ったところ観測された焦電電流は $3\text{pA}/\text{mm}^2$ であり、性能指数は $1.0 \times 10^{-4} (\text{C} \cdot \text{m}^2/\text{J})$ に達することが判明した。

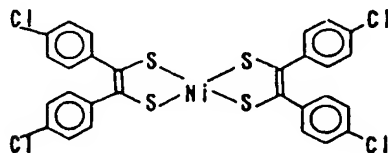


実施例 4

ポリエチレン樹脂表面にスパッタリング法により ITO 透明電極を形成した。下記式で表される 5wt% のトリフェニルアミン系色素を P(VDF-TrFE) 溶液中に溶解させて、ローラーコート法により該電極基板上に厚さ $2\mu\text{m}$ の P(VDF-TrFE) 色素添加膜を形成した後に実施例 1 と同様の方法でサンプルを作製した。以下実施例 1 と同様の評価をしたところ、 $1.1\text{pA}/\text{mm}^2$ の焦電電流が観測されてその性能指数は $3.7 \times 10^{-4} (\text{C} \cdot \text{m}^2/\text{J})$ であるという結果が得られた。

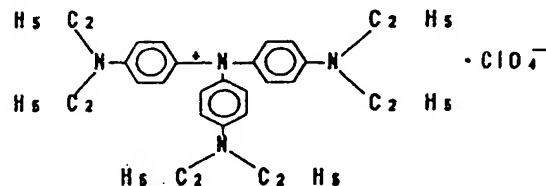
実施例 2

P(VDF-TrFE) 溶液中に下記式で示される 3wt% の金属錯体系色素を分散して、実施例 1 と同様に厚さ 1mm の ITO ガラス上に厚さ $0.5\mu\text{m}$ にスピンコート膜を作製して、さらに実施例 1 と同様の方法で性能指数を評価したところ $1.5\text{pA}/\text{mm}^2$ の電流が観測され性能指数は $5.0 \times 10^{-4} (\text{C} \cdot \text{m}^2/\text{J})$ であった。



実施例 3

下記式で表される 1wt% の金属錯体系色素を P(VDF-TrFE) 溶液中に分散した後に、ITO ガラス基板上に P(VDF-TrFE) 色素添加膜を浸漬コート法により厚さ $1\mu\text{m}$ で作製した。上記と同様な評価をしたところ $0.9\text{pA}/\text{mm}^2$ の焦電電流が観測されてその性能指数は $3.0 \times 10^{-4} (\text{C} \cdot \text{m}^2/\text{J})$ であった。



[効果]

以上の説明から明らかなように、本発明の構成によれば、PVD 系重合体膜中に色素を分散、混合することにより該重合体の光吸収熱変換効率を向上せしめ、従来検出が困難であった光照射時の焦電電流を増加することができた。また、この重合体膜は強誘電性高分子光メモリー、光センサー、焦電センサー、ディスプレイ等に有用である。

特許出願人 理化学研究所

株式会社リコー

代理人 弁理士 小松 秀 岳

代理人 弁理士 旭 宏

代理人 弁理士 加々美 紀雄